

УДК 004.94+ 54-145.4+544.623+544.35.032.1

МОЛЕКУЛЯРНО-ДИНАМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ РАСТВОРОВ ТЕТРАФТОРОБОРАТА 1-1'-СПИРОБИПИРРОЛИДИНИЯ В АЦЕТОНИТРИЛЕ

И.С. Вовчинский, Я.В. Колесник, О.Н. Калугин

Представлены результаты молекулярно-динамического моделирования высококонцентрированных растворов тетрафторобората 1-1'-спиробипирролидиния (SBPBF₄) в ацетонитриле при 298.15 К в NVT ансамбле с использованием авторского программного комплекса MDNAES. Для моделирования использована 6-и атомная нежесткая модель потенциального поля ацетонитрила и жесткие полно-атомные силовые модели аниона BF₄⁻ и катиона SBP⁺. Установлено, что наличие максимума на концентрационной зависимости электропроводности определяется существенным ростом степени ионной кластеризации в соответствующих растворах.

Ключевые слова: тетрафтороборат 1-1'-спиробипирролидиния, ацетонитрил, молекулярно-динамическое моделирование, электропроводность, вязкость, ионные кластеры.

Введение

Двухслойные электрохимические конденсаторы (ДСЭХК) являются перспективными накопителями электрической энергии благодаря высокой удельной мощности, короткому времени зарядки-разрядки и продолжительному сроку службы [1].

Электропроводность электролита является критически важной характеристикой для ДСЭХК [2], в связи с чем поиск новых электролитных систем, обладающих максимальной электропроводностью, электрохимической устойчивостью и широким интервалом эксплуатационных температур, безусловно является актуальной задачей.

Исходя из значений электропроводности, вязкости, температур плавления и кипения, наибольшее распространение в качестве растворителей для ДСЭХК получили: пропиленкарбонат (PC), γ -бутиролактон (GBL), диметилформамид (DMF) и ацетонитрил (AN). Среди перечисленных апротонных растворителей ацетонитрил позволяет получить наибольшую электропроводность в растворах электрохимически устойчивых солей [3].

Тетраалкиламмониевые соли, включающие в себя симметричные, асимметричные, циклические и спиробикалические катионы, являются перспективными компонентами для суперконденсаторов [4]. К числу наиболее популярных анионов в таких солях относятся трифлат (CF₃SO₃⁻), тетрафтороборат (BF₄⁻) и гексафторофосфат (PF₆⁻) ионы [3]. В работе [1] было показано, что в области 1-3 М растворы тетрафторобората 1-1'-спиробипирролидиния (SBPBF₄) в AN позволяют получить на 10% большую электропроводность по сравнению с растворами аналогичных концентраций широко используемого на практике тетрафторобората метилтриэтиламмония (MTEABF₄).

К сожалению, отсутствие в литературе данных о микроскопической структуре соответствующих растворов в широком интервале концентраций не дает возможности предсказывать и объяснять абсолютное значение и положение максимума на концентрационной зависимости электропроводности.

Исходя из этого, целью настоящей работы было детальное исследование микроскопической структуры и транспортных свойств ионной подсистемы как функции концентрации SBPBF₄ в AN с помощью молекулярно-динамического моделирования (МДМ).

Детали молекулярно-динамического моделирования

Для описания меж- и внутримолекулярных межатомных взаимодействий в жидком AN была использована модифицированная (нами) модель силового поля Никитина и Любарцева [5]. Геометрическое строение молекулы AN с условными обозначениями атомов приведены на рисунке 1.

Межмолекулярные межатомные короткодействующие взаимодействия были представлены потенциалом Леннарда-Джонса с коррекцией потенциала сдвинутой силы и с учетом комбина-

ционных правил Лоренца-Бертло ($\varepsilon_{ij} = \sqrt{\varepsilon_{ii}\varepsilon_{jj}}$, $\sigma_{ij} = (\sigma_{ii} + \sigma_{jj})/2$). Представленные в работе [5] параметры σ и ε для атомов NY и HC были модифицированы таким образом, чтобы полученная модель позволяла воспроизводить экспериментальное значение коэффициента самодиффузии ацетонитрила при 298.15 К. Дальнейшие взаимодействия описывали кулоновским потенциалом в рамках модели реактивного поля. Согласно [5], заряды на атомах ацетонитрила были взяты из результатов квантово-химических расчетов на уровне MP2/6-311++G(3df,3p). В таблице 1 приведены значения параметров межмолекулярных взаимодействий силовой модели AN.

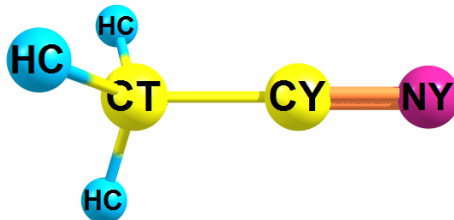


Рисунок 1. Обозначение атомов молекулы AN, используемое в настоящей работе: NY – атом азота, CT и CY – атомы углерода, HC – атомы водорода.

Таблица 1. Параметры межмолекулярных взаимодействий силовой модели AN.

Атом	Заряд	σ , нм	ε , кДж/моль
NY	-0.5126	0.3100	0.55726
CY	0.4917	0.3546	0.56145
CT	-0.5503	0.3400	0.45804
HC	0.1904	0.2530	0.02000

Внутримолекулярные потенциалы связей и углов рассчитывали по формулам 1 и 2 соответственно:

$$U(r) = C_r \left(\frac{r - r_0}{r_0} \right)^2, \quad (1)$$

$$U(\alpha) = C_\alpha \left(\frac{\alpha - \alpha_0}{\alpha_0} \right)^2, \quad (2)$$

где $U(r)$, $U(\alpha)$ – потенциальная энергия связи и угла, соответственно, C_r , C_α – силовые константы, r_0 , α_0 – равновесные значения длины связи и угла, соответственно.

Равновесные значения геометрических параметров, а также силовые константы внутримолекулярных потенциалов молекулы AN приведены в таблицах 2 и 3.

Таблица 2. Параметры для расчета внутримолекулярных потенциалов связей в молекуле AN

Связь	r_0 , нм	C_r , кДж/моль
N-C	0.1157	3362.8
C-C	0.1458	3560.1
H-C	0.1090	1691.3

Таблица 3. Параметры для расчета внутримолекулярных потенциалов углов в молекуле AN

Угол	α_0 , град	C_α , кДж/моль
N-C-C	180.000°	3305.8
H-C-C	110.000°	540.1
H-C-H	108.937°	529.7

Для моделирования тетрафторборат иона была выбрана жесткая модель из работы [6]. Выбор жесткой модели обусловлен псевдосферичностью BF_4^- и, как следствие, отсутствием необходимости учета внутримолекулярных потенциалов.

Геометрия катиона SBP^+ была оптимизирована на уровне M06-2X/aug-cc-pVTZ с помощью квантовохимического пакета GAUSSIAN 09 [7] с учетом диэлектрической проницаемости ацетонитрила в рамках модели SCRF(PCM).

В ходе проведенных квантовохимических расчетов нами было обнаружено, что каждое из пирролидиниевых колец может находиться в твист конформации или в одной из пяти конформации конверта (в зависимости от того какой из пяти атомов данного гетероцикла находится вне плоскости образованной остальными четырьмя). Поскольку в состав SBP^+ входит два пирролидиниевых кольца с общим атомом азота, то число номинально возможных конформаций катиона составляет 21.

Как показали расчеты энергии различных конформаций, наиболее выгодной является конформация конверт-конверт с атомом азота вне плоскости обоих колец. В литературе [4, 8, 9] данная конформация обозначается E1-E1 («E» от англ. «envelope» – конверт, 1-1 – номера атомов, расположенных вне плоскости конверта в одном и другом пирролидиниевом кольце и поскольку нумерация начинается с гетероатома по часовой стрелке, атому азота соответствует номер 1). Было обнаружено, что твист-твист конформация является наименее выгодной и ее энергия отличается от E1-E1 на 14 кДж/моль. Различия в энергии между E1-E1 и другими конформациями составили порядка 3-4 кДж/моль.

Полученные результаты хорошо согласуются с литературными данными, согласно которым различия в энергии между E1-E1 и твист-твист конформацией составляет 13 кДж/моль [4, 8, 9], а энергетические различия E1-E1 и других конформаций лежат в пределах 2 кДж/моль [4].

Доказанное расчетными методами преобладание E1-E1 конформации находит свое отображение в экспериментальных данных. Согласно ЯМР исследованиям [8, 9], именно конформация E1-E1 является доминирующей в кристаллах содержащих SBP^+ . Геометрия используемой в работе конформации E1-E1 приведена на рисунке 2.

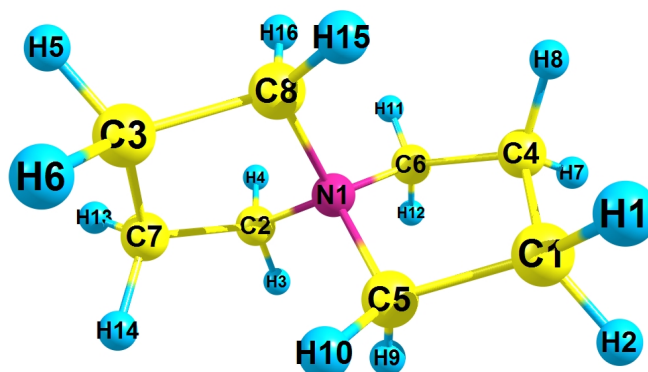


Рисунок 2. Геометрия E1-E1 конформации SBP^+ по результатам квантовохимических расчетов на уровне M06-2X/aug-cc-pVTZ с использованием модели поляризуемого континуума Томаси.

Геометрия SBP^+ в конформации E1-E1, полученная по результатам квантовохимических расчетов и использованная в настоящей работе для МД моделирования, приведена в Приложении. Вычисление парциальных атомных зарядов проводили по методу Бренемана CHelpG [10] в среде AN. Параметры Ленарда-Джонса были взяты из силового поля OPLS [11]. Поскольку SBP^+ является псевдосферичным ионом, а также в целях экономии вычислительных ресурсов, катион рассматривали как жесткую частицу. Параметры межмолекулярных взаимодействий силовой модели SBP^+ приведены в таблице 4.

МД моделирование было выполнено в NVT ансамбле при температуре 298.15 К с использованием программного пакета MDNAES [12]. Шаг интегрирования на всех этапах моделирования составлял 0.0005 пс. Для поддержания постоянной температуры был выбран термостат Берендсена с величиной параметра термостата 0.1 пс.

В качестве объектов исследования были выбраны растворы $SBPBF_4$ в AN в интервале концентраций от 0.5 М до 3.5 М шагом 0.5 М. Поскольку значения плотности исследуемых систем при данной температуре в литературе отсутствуют, для расчета количественного состава моделируемых систем была использована плотность тетрафторбората тетраэтиламмония в AN [13].

Детальная информация о количественном составе и величине радиуса обрезания систем различной концентрации приведена в таблице 5.

Таблица 4. Параметры для расчета межатомных взаимодействий для модели SBP⁺

Атом	Заряд	σ , нм	ϵ , кДж/моль
N1	1.551362	0.325	0.71128
C1	-0.526128	0.350	0.27614
C2	-0.728006	0.350	0.27614
C3	-0.345035	0.350	0.27614
C4	-0.627276	0.350	0.27614
H1	0.113682	0.250	0.12552
H2	0.289663	0.250	0.12552
H3	0.253403	0.250	0.12552
H4	0.248804	0.250	0.12552
H5	0.384755	0.250	0.12552
H6	0.035509	0.250	0.12552
H7	0.322614	0.250	0.12552
H8	0.302333	0.250	0.12552

Таблица 5. Количественные характеристики исследуемых систем

c , М	Радиус обрезания, нм	Количество SBP ⁺	Количество BF ₄ ⁻	Количество AN
0.5	1.23	25	25	865
1.0	1.23	25	25	390
1.5	1.23	25	25	232
2.0	1.23	25	25	153
2.5	1.23	25	25	106
3.0	1.20	25	25	74
3.5	1.14	25	25	51

Для проверки правильности выбора плотности было выполнено МД моделирование указанных систем в *NPT* ансамбле, результаты которого приведены на рисунке 3.

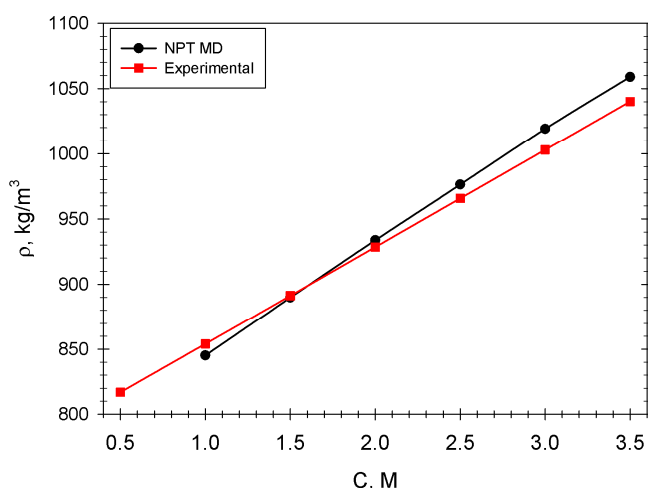


Рисунок 3. Экспериментальная плотность аналога (Et₄NBF₄ в AN [13]) и плотность растворов SBPBF₄ в AN по результатам МД моделирования в *NPT* ансамбле.

Как видно из рисунка 3, расчетные и экспериментальные данные плотности хорошо согласуются между собой, следовательно, мы можем использовать литературные данные [13] для МД моделирования исследуемых систем в *NVT* ансамбле.

Проведенное МД моделирование можно условно разделить на четыре этапа: первый этап уравнивания, второй этап уравнивания, расчет функций радиального распределения (ФРР), расчет целевых свойств.

Целью первого этапа уравнивания было приведение плотности исследуемых систем к экспериментальным значениям, так как исходная система была задана с пониженной плотностью для достижения максимальной рандомизации взаимной ориентации и положения частиц в базовой ячейке. Для этого каждые 2000 шагов (1 пс) плотность системы увеличивалась на 1 кг/м^3 до тех пор, пока не была достигнута заданная величина плотности. В целях экономии вычислительных ресурсов на первом этапе уравнивания внутримолекулярные потенциалы молекулы AN не вычислялись, т.е. AN моделировался как жесткая частица.

Для приведения моделируемых систем в состояние термодинамического равновесия проводился второй этап уравнивания длительностью 500 пс. На этапе уравнивания, как и на всех последующих этапах моделирования, значение плотности систем равнялось экспериментальному, а молекулы AN моделировали как нежесткие с учетом внутримолекулярных потенциалов (ур. 1,2, табл. 2,3).

Расчет функций радиального распределения (ФРР) на протяжении 500 пс осуществляли в ходе третьего этапа моделирования.

На финальном этапе МД моделирования рассчитывали вязкость, удельную электропроводность (ЭП), а также проводили анализ кластеров ионной подсистемы. Для расчета использовались независимые фазовые траектории длиной 1 нс.

Вязкость рассчитывали через интеграл от корреляционной функции недиагональных элементов тензора напряжений $\bar{J}^{\alpha\beta}$ равновесной системы:

$$\eta = \frac{1}{Vk_B T} \int_0^{\infty} dt \langle \bar{J}^{\alpha\beta}(0) \bar{J}^{\alpha\beta}(\tau) \rangle \quad (4)$$

$$\bar{J}^{\alpha\beta} = \sum_i \bar{v}_i^\alpha \bar{p}_i^\beta - \frac{1}{2} \sum_{j \neq i} \bar{r}_{ij}^\alpha \bar{f}_{ij}^\beta \quad (5)$$

где: \bar{v}_i и \bar{p}_i – скорость и импульс частицы i , \bar{f}_{ij} – сила, действующая на частицу i со стороны частицы j , \bar{r}_{ij} – вектор расстояния между частицами i и j .

ЭП рассчитывались по уравнению Эйнштейна:

$$\kappa = \frac{1}{3Vk_B T} \int_0^{\infty} \langle \bar{j}(0) \bar{j}(t) \rangle dt \quad (6)$$

где: κ – удельная электропроводность, $\bar{j} = \sum_i q_i \bar{v}_i$ – мгновенный ток в системе, V – объем системы.

Результаты и их обсуждения

Изменение ЭП растворов SBPBF₄ в AN с ростом концентрации приведено на рисунке 4. Как видно из рисунка, максимум электропроводности находится в области 1-1.5М, что хорошо согласуется с экспериментальными данными [1].

Наряду с положением максимума на концентрационной зависимости электропроводности, особый интерес представляют причины уменьшения электропроводности SBPBF₄ в ацетонитрильных растворах после максимума с дальнейшим ростом концентрации.

Анализ концентрационной зависимости вязкости, приведенной на рисунке 5, показывает, что вязкость растворов SBPBF₄ в AN почти экспоненциально увеличивается с ростом концентрации, начиная с 1.5 М раствора.

Вполне логично предположить, что причиной падения электропроводности и резкого возрастания вязкости в ацетонитрильных растворах SBPBF₄ после максимума является возрастание степени ионной кластеризации благодаря существенному усилению межйонных взаимодействий. Аналогичное явление было обнаружено ранее в растворах [Emim][BF₄] и

[Bmim][BF₄] в ацетонитриле [14]. Для более детального изучения процессов ассоциации в исследуемых системах был проведен анализ ионных кластеров.

В качестве критерия существования связанного состояния двух противоионов выбрали положение первого минимума на ФРР_{N-B} – центрами аниона и катиона. Из приведенных на рисунке 6а ФРР_{N-B} систем различных концентраций SBPBF₄ в AN видно, что положение минимума фактически не зависит от концентрации и находится на расстоянии порядка 0.76 нм. Кроме того, на ФРР_{N-B} стоит отметить наличие ярко выраженного пика в области 0.46 нм и менее выраженного на 0.63 нм. Известно, что максимумы на ФРР показывают наиболее вероятное расстояние между частицами. Из приведенной на рисунке 6б мгновенной конфигурации видно, что первый максимум соответствует расстоянию B-N для аниона находящегося между пирролидиниевыми кольцами SBP⁺, а второй соответствует аниону, находящемуся в аксиальном положении к одному из колец катиона.

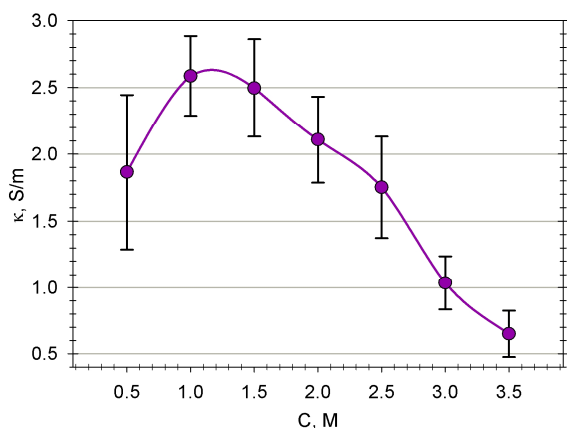


Рисунок 4. Концентрационная зависимость электропроводности растворов SBPBF₄ в AN при 298.15 К по результатам МД моделирования.

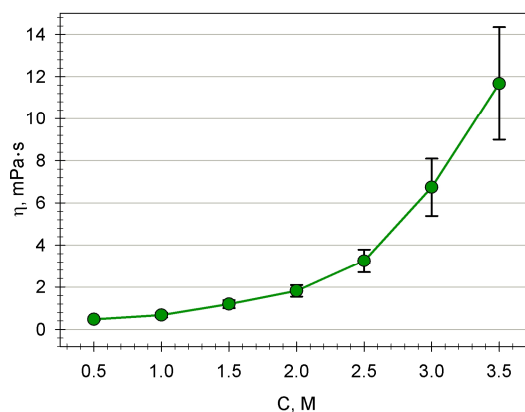


Рисунок 5. Концентрационная зависимость вязкости SBPBF₄ в AN

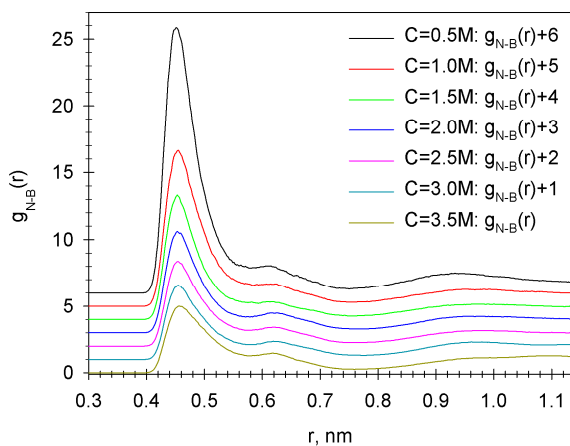


Рисунок 6а. ФРР_{N-B} в растворах SBPBF₄ в AN

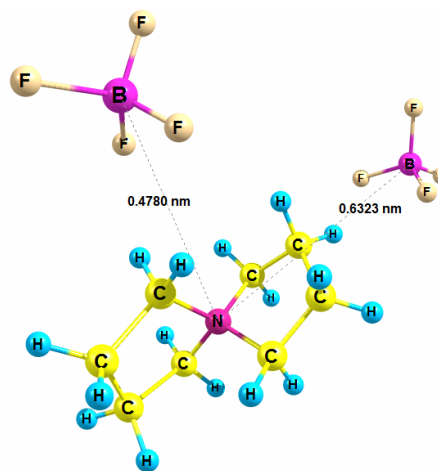


Рисунок 6б. Мгновенная конфигурация ионного тройника [BF₄⁻][SBP⁺][BF₄⁻]

Существенное различие в высотах пиков на ФРР_{N-B} показывает, что пространственное положение аниона, ориентирующегося на область между пирролидиниевыми кольцами SBP⁺, является доминирующим. Мы считаем, что кроме очевидно меньшего расстояния, влекущего за собой более сильное электростатическое взаимодействие, дополнительное стабилизирующее действие на взаимное расположение SBP⁺ и BF₄⁻ вносит водородная связь, возникающая между

атомами фтора аниона и атомами водорода катиона. Наличие хорошо выраженных максимумов на ФРП_{F-H} (рис. 7а) для растворов SBPBF₄ в AN различных концентраций и мгновенная конфигурация ионного тройника [BF₄]⁻[SBP⁺][BF₄]⁻ являются дополнительными аргументами в пользу гипотезы об образовании слабых водородных связей F...H. Ранее в работе [15] нами было показано, что в подобных системах между крупным органическим катионом со значительной степенью делокализации положительного заряда и окружающими его анионами, содержащими периферийные атомы фтора действительно существуют множественные водородные связи.

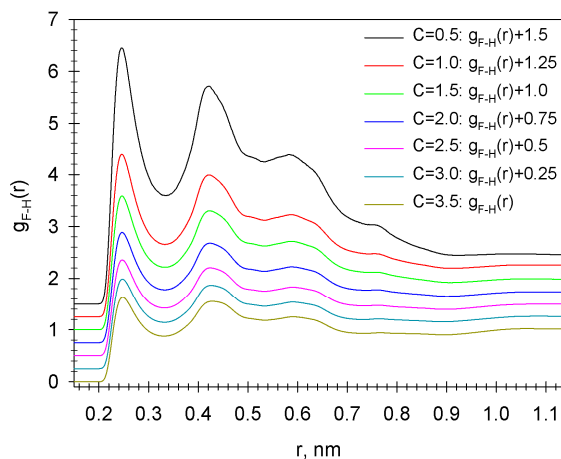


Рисунок 7а. ФРП_{F-H} в растворах SBPBF₄ в AN

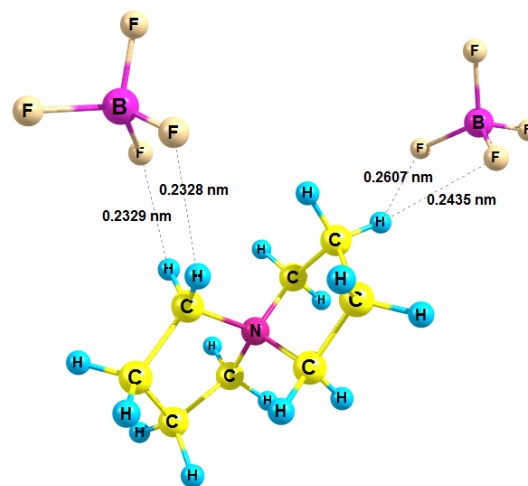


Рисунок 7б. Мгновенная конфигурация ионного тройника [BF₄]⁻[SBP⁺][BF₄]⁻

В ходе кластерного анализа каждые 10000 шагов моделирования проводили анализ координат атомов системы для нахождения ионных ассоциатов и определения их состава. Катион и анион, расстояние между которыми было меньше критерия кластеризации, считались ассоциированными частицами.

Количество и размер ассоциатов суммировали по всем независимым фазовым траекториям для данной концентрации и, исходя из полученных данных, рассчитывали процентную долю того или иного кластера. Чем выше эта доля – тем чаще кластер данного типа встречался во время МД моделирования. Для удобства интерпретации результатов кластеры были сгруппированы по сумме ионов входящих в их состав: двойники; тройники; кластеры, содержащие 3-5; 6-10; 11-20; 21-30; 31-40; 41-50 ионов соответственно. Результаты кластерного анализа представлены на рисунке 8.

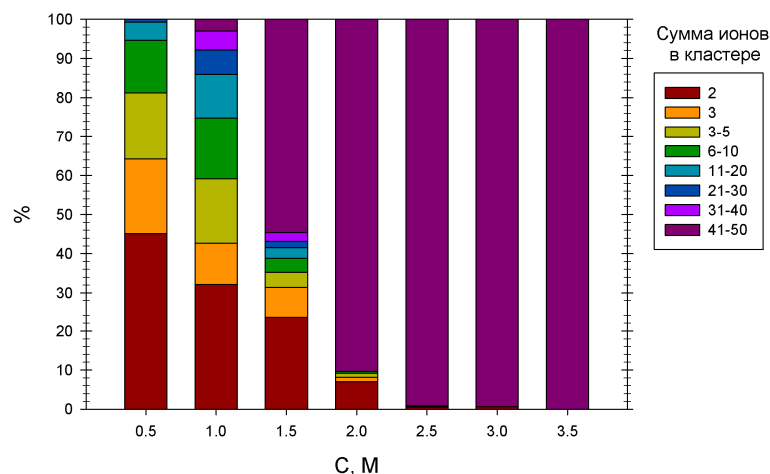


Рисунок 8. Результаты кластерного анализа ионной подсистемы в растворах SBPBF₄ в AN по результатам МД моделирования.

Как видно из рисунка 8, в диапазоне концентраций 1.5 М-2.0 М наблюдается резкое увеличение доли больших ассоциатов, включающих в себя от 41 до 50 ионов: уже для систем с концентраций 1.5 М каждый второй кластер можно отнести к данному типу. Системы с концентрациями от 2.5 М до 3.5 М представляют собой один большой динамически изменяющийся ионный кластер, который занимает почти все пространство моделируемой ячейки.

На основании полученных результатов можно сделать вывод о том, что главной причиной резкого падения электропроводности и почти экспоненциального роста вязкости растворов SBPBF₄ в AN с увеличением концентрации электролита после достижения максимума ЭП является резкое нарастание степени ионной кластеризации, чему способствует образование множественных слабых водородных связей между атомами водорода катиона и периферийными атомами фтора аниона.

Приложение

Декартовы координаты (нм) атомов SBP⁺ в конформации E1-E1 по результатам квантовохимических расчетов на уровне M06-2X/aug-cc-pVTZ с учетом диэлектрической проницаемости ацетонитрила в рамках модели SCRF (PCM) с помощью квантовохимического пакета GAUSSIAN 09.

Атом	X	Y	Z
N1	-0.00010590637	-0.00049238593	0.00030926420
C1	0.00007307733	0.00039336782	0.24029278001
C2	0.07777933482	0.00008596052	-0.12752073120
C1	-0.04500106346	-0.20930705082	-0.10911542765
C3	-0.09007715483	0.11487512091	0.18844752586
C4	0.08052778114	-0.04620363030	0.11893173303
C2	-0.04885171949	0.13442663375	0.04306026269
C3	0.08326269313	-0.14656227188	-0.16855089299
C4	-0.11144991620	-0.09758313414	-0.02864769119
H1	-0.05973254580	-0.08069240076	0.28104284396
H2	0.06769622455	0.03370190817	0.31846027163
H3	0.17407479502	0.04726523024	-0.11025430260
H4	0.02029491999	0.05978201215	-0.19809329658
H2	-0.11299150502	-0.24432360258	-0.18621047395
H1	-0.02088627563	-0.29418250119	-0.04565822450
H5	-0.07661010939	0.20695683256	0.24436507737
H6	-0.19506987661	0.08727045403	0.19490065994
H7	0.17660272722	0.00425527734	0.11209838571
H8	0.09591812310	-0.15354581573	0.11294036052
H3	-0.12811414983	0.16645061845	-0.02393793940
H4	0.03599665677	0.20197221225	0.03373765263
H5	0.08767098819	-0.15552458989	-0.27665926381
H6	0.17206152424	-0.19425854667	-0.12772240410
H8	-0.15677924788	-0.12945623812	0.06475713016
H7	-0.18500845282	-0.04334154257	-0.08755594463

Литература / References

1. Jackson N., Payne M. Functional Electrolytes for Use in Non-aqueous EDLCs // ECS Transactions – 2008. – Vol. 16., Iss. 1. – P. 139–149.
2. Sharma P., Bhatti T.S. A review on electrochemical double-layer capacitors // Energy Conversion and Management – 2010. – Vol 51., Iss. 12. – P. 2901–2912.
3. Ue M., Ida K., Mori S. Electrochemical Properties of Organic Liquid Electrolytes Based on Quaternary Onium Salts for Electrical Double-Layer Capacitors // J. Electrochem. Soc. – 1994, – Vol. 141, No. 11. – P. 2989-2996.

4. Sukizaki T., Fukuda S., Yamaguchi T., Fujii K., Kanzaki R., Chiba K., Yamamoto H., Umebayashi Y., Ishiguro S.-I. Raman spectroscopic study and DFT calculations on the conformation of 5-azonia-spiro[4.4]nonane cation in crystal and dimethyl carbonate solution // *Electrochemistry* – 2007. – Vol. 75, No. 8. – P. 628-634.
5. Nikitin A.M., Lyubartsev A.P.. New Six-site Acetonitrile Model for Simulations of Liquid Acetonitrile and its Aqueous Mixtures// *J. Comput. Chem.* – 2007. – Vol. 28. – P. 2020-2026.
6. Chernozhuk T.V., Kalugin O.N., Kolesnik Ya.V. Microstructure and dynamics of single charged ions in propylene carbonate // *Kharkov University Bulletin.* – 2013. – Vol. 1085., Chemical Series. Iss. 22 (45). – P. 25-38.
7. Gaussian 09, Revision D.01, Frisch M. J., Trucks G. W., Schlegel H. B., Scuseria G. E., Robb M. A., Cheeseman J. R., Scalmani G., Barone V., Mennucci B., Petersson G. A., Nakatsuji H., Caricato M., Li X., Hratchian H. P., Izmaylov A. F., Bloino J., Zheng G., Sonnenberg J. L., Hada M., Ehara, K. Toyota M., Fukuda R., Hasegawa J., Ishida M., Nakajima T., Honda Y., Kitao O., Nakai H., Vreven T., Montgomery J. A., E. Peralta Jr., J., Ogliaro F., Bearpark M., Heyd J. J., Brothers E., Kudin K. N., Staroverov V. N., Kobayashi R., Normand J., Raghavachari K., Rendell A., Burant J. C., Iyengar S. S., Tomasi J., Cossi M., Rega N., Millam J. M., Klene M., Knox J. E., Cross J. B., Bakken V., Adamo C., Jaramillo J., Gomperts R., Stratmann R. E., Yazyev O., Austin A. J., Cammi R., Pomelli C., Ochterski J. W., Martin R. L., Morokuma K., Zakrzewski V. G., Voth G. A., Salvador P., Dannenberg J. J., Dapprich S., Daniels A. D., Farkas Ö., Foresman J. B., Ortiz J. V., Cioslowski J., Fox D. J., Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2009
8. Monkowius U.V. *Synthese, Struktur und Koordinationschemie Ausgewählter Phosphororganischer Verbindungen und Ihrer Stickstoff- und Arsenanaloge*, Doktors der Naturwissenschaften Dissertation, Anorganisch-chemisches Institut der Technischen Universität München, Technischen Universität München, München, 2004.
9. Monkowius U., Nogai S., Schmidbaur H. A Conformational Analysis of the Spirocyclic Quaternary Ammonium Cation $[(\text{CH}_2)_4\text{N}(\text{CH}_2)_4]^+$ in its Bromide and Picrate Salts // *Z. Naturforsch. B.* 2004. – Vol. 59. – P 259-263.
10. Breneman C.M. Wiberg K.B. Determining atom-centered monopoles from molecular electrostatic potentials. The need for high sampling density in formamide conformational analysis // *J. Comput. Chem.* – 1990. – Vol. 11., Iss. 3 – P. 361-373.
11. Jorgensen W.L., Maxwell D.S., Tirado-Rives J. Development and Testing of the OPLS All-Atom Force Field on Conformational Energetics and Properties of Organic Liquids // *J. Am. Chem. Soc.* – 1996. – Vol. 118. – P. 11225-11236.
12. Kalugin O.N., Kolesnik Ya.V. MDNAES: the program set for computer modelling of ion-molecular systems by using molecular dynamics method.// *Kharkov University Bulletin.* – 1999. – Vol. 454., Chemical Series. Iss. 4 (27). – P. 58-79.
13. Shinkle A.A. *Non-Aqueous Single-Metal Redox Flow Batteries*, Doctor of Philosophy (Chemical Engineering) dissertation, University of Michigan, Ann Arbor, 2013.
14. Chaban V.V., Voroshylova I.V., Kalugin O.N., Prezhdo O.V. Acetonitrile Boosts Conductivity of Imidazolium Ionic Liquids // *J. Phys. Chem. B.* – 2012. – Vol. 116. – P. 7719–7727.
15. Marekha B. A., Kalugin O. N., Idrissi A. Non-covalent interactions in ionic liquid ion pairs and ion pair dimers: A quantum chemical calculation analysis. // *Phys. Chem. Chem. Phys.*, – 2015. – Vol. 17, Iss. 26. – P. 16846-16857.

Поступила до редакції 3 листопада 2014 г.

І.С. Вовчинський, Я.В. Колесник, О.М. Калугін. Молекулярно-динамічне моделювання розчинів тетрафторбората 1-1'-спіробіпірролідініа в ацетонітрилі.

Представлені результати молекулярно-динамічного моделювання висококонцентрованих розчинів 1-1'-спіробіпірролідініа (SBPBF₄) в ацетонітрилі при 298,15 K в NVT ансамблі з використанням авторського програмного комплексу MDNAES. Для моделювання використана 6-и атомна нежорстка модель потенціального поля ацетонітрила та жорсткі повно атомні силові моделі аніона BF₄⁻ та катіона SBP⁺. Встановлено, що наявність максимуму на концентраційній залежності електропровідності визначається суттєвим ростом ступеню іонної кластеризації у відповідних розчинах.

Ключові слова: тетрафтороборат 1-1'-спіробіпірролідінія, ацетонітрил, молекулярно-динамічне моделювання, електропровідність, в'язкість, іонні кластери.

I.S. Vovchynskiy, Ya. V. Kolesnik, O.N. Kalugin. Molecular dynamics simulation of 1-1'-spiropyrrolidinium tetrafluoroborate solutions in acetonitrile.

The results of molecular dynamics simulation on highly concentrated solutions of 1-1'-spiropyrrolidinium tetrafluoroborate (SBPBF₄) in acetonitrile at a temperature 298.15 K in NVT ensemble using author's software package MDNAES are presented. 6-site potential field model of acetonitrile and rigid full-atom force field models of BF₄⁻ anion and SBP⁺ cation were used for simulation. It is established that an existence of maximum on concentration dependences of conductivity is determined by the significant growth of ion clusterization in corresponding solutions.

Key words: 1-1'-spiropyrrolidinium tetrafluoroborate, acetonitrile, molecular dynamics simulation, conductivity, viscosity, ionic clusters.

Kharkov University Bulletin. Chemical Series. Issue 25 (48), 2015